

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048313 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 209/16, B01J 8/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013170
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2003 (24.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 55 294.0 26. November 2002 (26.11.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOSCH, Marco [NL/DE]; E 7, 7, 68159 Mannheim (DE). RÖTTGER, Roderich [DE/DE]; Sophienstr. 16, 68165 Mannheim (DE). STEIN, Bernd [DE/DE]; Im Kirschensand 40, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE). KRUG, Thomas [DE/DE]; Wissenerstr. 18, 67550 Worms (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). WEBER, Theodor [DE/DE]; Virchowstr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTINUOUS METHODS AND REACTOR USED FOR THE PRODUCTION OF ALKYLAMINES

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHE VERFAHREN UND REAKTOR ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLAMINEN

(57) Abstract: Disclosed is a continuous method for producing alkylamines by reacting C₁₋₄ alkanols with ammonium that is provided in the gas phase in the presence of a shape-selective fixed-bed catalyst within a cooled reactor. The inventive method is characterized by the fact that the shape-selective fixed-bed catalyst located inside the reactor is provided in a single coherent fixed bed while tubes through which coolants are directed in order to regulate the temperature of the fixed bed extend within the fixed bed.

(57) Zusammenfassung: Das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem gekühlten Reaktor, ist dadurch gekennzeichnet, dass der formselektive Festbettkatalysator im Reaktor in einem einzigen zusammenhängenden Festbett vorliegt und innerhalb des Festbettes Rohre verlaufen, durch die Kühlmittel geleitet werden, um die Temperatur des Festbettes zu regeln.

Kontinuierliche Verfahren und Reaktor zur Herstellung von Alkylaminen

5 Die Erfindung betrifft einen Reaktor und Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Umsetzung von Methanol mit Ammoniak zur
10 Herstellung von Methylaminen, vorzugsweise mit einer Selektivität für Dimethylamin (DMA), die höher ist als im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die klassische Synthese von Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA) erfolgt aus Ammoniak und Methanol in der Gasphase an amorphem
15 nicht-formselektivem Silica-Alumina (Mischformen von Aluminium- und Siliziumoxid) bei Drücken von 15 bis 50 bar. Bei der Anwendung von höheren Temperaturen (350 bis ca. 500 °C) stellt sich an diesen heterogenen Katalysatoren das thermodynamische Gleichgewicht ein oder wird näherungsweise erreicht, wenn die Verweilzeit im Reaktor bei gegebenem Druck und gegebener Zulauftemperatur hinreichend ist. Charakteristisch für diese
20 "Gleichgewichtskatalysatoren" ist ein Anteil an Trimethylamin im Reaktorausstrag, bezogen auf die Summe von Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin, von 40 bis 60 Gewichtsprozent. Die Produktverteilung ist abhängig von der Temperatur und vom N/C-Verhältnis. Der Anteil von Trimethylamin am Produktgemisch lässt sich dabei reduzieren, wenn ein höherer Überschuss an Ammoniak (größeres N/C-Verhältnis) im
25 Reaktionsgemisch enthalten ist. Wenn der Anteil an Monomethylamin und/oder Dimethylamin am gewünschten, nach der bekannten Aufarbeitung entnommenen Produktgemisch größer ist als es dem Reaktorausstrag entspricht, müssen sowohl das überschüssige Trimethylamin als auch das nicht umgesetzte Ammoniak zurück in den Reaktor gefahren werden, wobei große Ammoniak- und Trimethylamin-Kreisläufe
30 entstehen.

Der weltweite TMA-Verbrauch liegt bezogen auf die Gesamtmenge der Methylamine bei 10 bis 20 Gew.-%. Es ist wünschenswert, den Anteil an DMA und MMA ohne Rückführung des Reaktionsgemisches zu erhöhen. Dies gelingt durch die Verwendung von
35 formselektiven Zeolith-Katalysatoren wie Mordenit, ZK-5, Rho, Erionit, Chabazit, Ferrierit, Clinoptilolit bei Temperaturen von 250 bis 400 °C. Man erhält ein Produktgemisch, das

vorwiegend aus Di- und Monomethylamin besteht und nur wenig Trimethylamin enthält. Gemäß EP-A-1 077 084 wird an einem formselektiven H-Mordenit-Katalysator, bei einem N/C-Verhältnis von 1,9, einem Reaktionsdruck von 20 bar, einer Temperatur von 320 °C, und einer Belastung GHSV von 2500 h⁻¹ nach 6 h ein Methanol-Umsatz von 99.2% gemessen, wobei das Produktgemisch ein MMA/DMA/TMA-Verhältnis von 32/52/16 Gew.-% besitzt. Wenn Dimethylamin den größten Teil am gewünschten, nach der bekannten Aufarbeitung entnommenen Produktgemisch bildet, lassen sich so die destillativ abzutrennenden und in den Reaktor zurück zu fahrenden Mengen deutlich verringern im Vergleich zur Synthese an den nicht-formselektiven "Gleichgewichtskatalysatoren".

Aus Untersuchungen der Selektivität bezüglich Dimethylamin bei Verwendung von formselektiven Mordenit-Katalysatoren konnte festgestellt werden, dass bei einer Temperatur von 320 °C und einem N/C-Verhältnis von 1,2 bis 2,0 der Anteil an DMA etwa 60 Gew.-% beträgt. Da die Menge an Ammoniak ohne Veränderung der Selektivität variiert werden kann, ist es wünschenswert, ein kleines N/C-Verhältnis einzustellen, da dann weniger Ammoniak destillativ abgetrennt und in den Reaktor oder einen zweiten Reaktor mit einem "Gleichgewichtskatalysator" zurück gefahren werden muss. Die Verwendung von N/C-Verhältnissen kleiner als 0,8 sollte vermieden werden, da die Bildung von Nebenprodukten auftritt, die den Katalysator deaktivieren (Verkokung).

Die Standzeit des Zeolith-Katalysators ist umso besser, je geringer die Differenz zwischen Austrittstemperatur und Eintrittstemperatur des Reaktors ist, bevorzugt unter 60 °C. Zu hohe Austrittstemperaturen bzw. "Hot-Spots" im Reaktor führen zu einer Abnahme des DMA- und einer Zunahme des TMA-Anteils im Produktgemisch. US 4,398,041 beschreibt ein Verfahren, bei dem der Reaktorzulauf durch überschüssiges Ammoniak verdünnt wird, um die Temperaturerhöhung in dem adiabatisch betriebenen Reaktor zu verringern. Der große Überschuss an Ammoniak (N/C-Verhältnis von $\geq 2,0$) ist mit dem erheblichen Nachteil verbunden, dass große Mengen an Ammoniak destillativ abgetrennt und in den Reaktor zurück gefahren werden müssen.

Vorteilhafter für die Synthese von Methylaminen mit formselektiven Zeolith-Katalysatoren ist daher eine Reaktorfahrweise, bei der die durch die Reaktion erzeugte Wärme ganz oder teilweise durch in den Reaktor eingebaute Wärmeübertrager abgeführt wird, um die Differenz zwischen Austrittstemperatur und Eintrittstemperatur zu begrenzen. EP-B-0 763 519 beschreibt die Synthese von Methylaminen in einem oder mehreren Reaktoren, der/die in zwei oder mehrere Einzelbetten unterteilt ist/sind, die parallel oder in Serie angeordnet

sind. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch Kühlung des Reaktionsgemisches zwischen diesen Einzelbetten. Die Parallelanordnung von Einzelbetten, zwischen denen sich ein Wärme abführendes Medium befindet, wird beispielsweise mit Rohrbündelreaktoren realisiert.

- 5 Die Synthese von Methylaminen in Rohrbündelreaktoren ist auch in EP-A-0 593 086 beschrieben.

10 In Rohrbündelreaktoren befinden sich die Katalysatorausschüttung und das Reaktionsgemisch innerhalb der Rohre und das Kühlmedium außerhalb der Rohre. Bei der Synthese von Methylaminen beträgt der Druck im Reaktionsmedium i.a. 15 bis 25 bar. Bei einer Synthesetemperatur von 320 °C, beträgt der Druck des Kühlmediums ca. 100 bar, wenn mit siedendem Wasser gekühlt wird. Beim Rohrbündelreaktor muss daher der Auslegungsdruck der Reaktorwand etwa 100 bar betragen.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Reaktoren und Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart von formselektiven Festbettkatalysatoren, die die Nachteile der bestehenden Verfahren vermeiden und insbesondere einen geringeren apparativen Aufwand erfordern.

20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem gekühlten Reaktor, bei dem der formselektive Festbettkatalysator im Reaktor in einem einzigen zusammenhängenden Festbett vorliegt und innerhalb des Festbettes Rohre verlaufen, durch
25 die Kühlmittel geleitet werden, um die Temperatur des Festbettes zu regeln.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Bauweise eines Festbettreaktors für die Synthese von Alkylaminen so gewählt werden kann, dass die Katalysatorschüttung ein
30 einziges zusammenhängendes Bett bildet, in dem oder zwischen dem sich Rohre befinden, innerhalb derer sich das Kühlmedium befindet. Der Vorteil besteht darin, dass der Auslegungsdruck des Reaktormantels und der Reaktorhauben nur dem produktseitigen Druck entsprechen muss. Nur die Rohre, die das Kühlmedium enthalten, müssen auf den höheren Druck des Kühlmediums ausgelegt werden. Ebenfalls auf diesen Druck ausgelegt
35 werden müssen die Vorrichtungen zum Verteilen, Sammeln und Abführen des Kühlmediums. Die Wanddicke des Reaktormantels kann dadurch wesentlich reduziert

werden, was zu wesentlich geringeren Kosten und zu einem wesentlich geringeren Gewicht des Reaktors führt. Die Rohre für das Kühlmedium werden vorteilhaft in gewickelter Form eingesetzt, da bei dieser Auslegung Spannungen durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen von Apparatewand und Kühlrohren praktisch nicht von Bedeutung sind. Besondere Vorteile ergeben sich aus einer Kombination dieser Reaktorauslegung mit formselektiven Katalysatoren.

Die Rohre können erfindungsgemäß jede geeignete oder gewünschte Geometrie aufweisen. Vorzugsweise haben die Rohre einen Querschnitt, der keine Ecken aufweist. Beispielsweise kann der Rohrquerschnitt kreisförmig oder ellipsenförmig sein. Der Rohrdurchmesser beträgt vorzugsweise 1 bis 5 cm.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise in EP-A-0 534 195 beschrieben. Sie können unter anderem zur Herstellung von Methylaminen aus Methanol und Ammoniak eingesetzt werden.

Durch die Rohre kann jedes beliebige geeignete Kühlmittel geführt werden, das eine effiziente Wärmeaufnahme und Ableitung sowie einen effizienten Transport des Kühlmediums erlaubt. Geeignete Kühlmittel sind beispielsweise Wasser, wässrige Lösungen, die z.B. Glykole enthalten können, oder Salzschnmelzen. Vorzugsweise erfolgt die Kühlung durch Siedewasserkühlung, so dass das Kühlmittel Wasser ist oder ganz überwiegend Wasser enthält.

Vorzugsweise beträgt der Druck im Kühlmittel 40 bis 220 bar, besonders bevorzugt 60 bis 150 bar, und der Druck im Katalysator-Festbett 10 bis 50 bar, besonders bevorzugt 15 bis 30 bar. Beispielsweise kann der produktseitige Druck im Reaktor etwa 25 bar betragen, während der Druck des Kühlmediums etwa 100 bar bei Siedewasserkühlung betragen kann.

Die Geometrie der Auslegung der Kühlmittelrohre im Reaktor kann beliebig gewählt werden, solange eine effiziente Wärmeabfuhr erreicht wird. Die Geometrie wird vorzugsweise so gewählt, dass sich im Katalysator-Festbett eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung einstellt. Die Auslegung und der Betrieb der Kühlung werden vorzugsweise so gesteuert, dass die Differenz zwischen Austrittstemperatur und Eintrittstemperatur des Reaktors unterhalb von 60 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 35 °C liegt.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Linde-Isothermreaktoren oder vergleichbare Nickelreaktoren, wie sie auch in DE-A-34 14 717 und EP-A-0 534 195 beschrieben sind. Sie werden üblicherweise isotherm betrieben.

- 5 Geeignete Dimensionierungen des Reaktors und der Rohre für das Kühlmittel sind dem Fachmann bekannt.

Die Erfindung betrifft auch einen Reaktor zur Umsetzung von C_{1-4} -Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase zur Herstellung von Alkylaminen, enthaltend einen
10 formselektiven Festbettkatalysator, bei dem der Festbettkatalysator im Reaktor in einem einzigen zusammenhängenden Festbett vorliegt und innerhalb des Festbettes Rohre verlaufen, durch die ein Kühlmittel geleitet werden kann.

Der Reaktor wird vorzugsweise aus metallischen Werkstoffen wie Edelstahl aufgebaut. Die
15 Wandstärken werden dabei so gewählt, dass die vorstehend angegebenen Druckverhältnisse möglich sind.

Im Reaktor bildet die Katalysatorschüttung ein einziges zusammenhängendes Bett. Dies bedeutet, dass keine einzelnen Bereiche oder Inseln der Katalysatorschüttung im Reaktor
20 vorliegen, sondern die Schüttung insgesamt zusammenhängend ausgebildet ist.

Die Aufgabe wird ferner erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C_{1-4} -Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, bei dem
25 ein Teil der in den Reaktor eingeführten C_{1-4} -Alkanole, des Ammoniaks oder von Gemischen davon dem Katalysator-Festbett an mindestens einer Stelle zugeführt wird, an der ein bereits umgesetztes Reaktionsgemisch aus C_{1-4} -Alkanolen und Ammoniak vorliegt, das eine höhere Temperatur als die zugeführten C_{1-4} -Alkanole, Ammoniak oder Gemische davon aufweist.

30 Bei dieser Ausführungsform wird ein Teil des Reaktorzulauf-Gemisches oder ein Teil der zulaufenden Menge einzelner Komponenten anstatt am Eingang des Reaktors im Inneren des Reaktors, vorzugsweise in den ersten 2/3 der Katalysatorschüttung dem bereits teilweise umgesetzten Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Temperatur der im Inneren zugesetzten
35 Teilmengen ist kleiner als die Temperatur des bereits teilweise umgesetzten Reaktionsgemisches an der Stelle des Reaktors, an der die Zugabe erfolgt. Vorzugsweise

werden 30 bis 90 %, besonders bevorzugt 50 bis 80 % der in den Reaktor einzuführenden Ausgangsstoffe anstatt am Eingang des Reaktors im Inneren des Reaktors zugesetzt. Die Temperatur der zugesetzten Ausgangsstoffe ist vorzugsweise um mindestens 40 °C, besonders bevorzugt um mindestens 70 °C niedriger als die an der Stelle der Zugabe herrschenden Temperatur des Katalysatorbetts. Die Zufuhr kann an einer oder mehreren Stellen entlang des Katalysatorbetts erfolgen. Vorzugsweise wird die Zufuhr so geregelt, dass sich eine weitgehend homogene Temperaturverteilung im gesamten Katalysatorbett einstellt. Die im Katalysatorbett zudosierte Menge der Ausgangsstoffe kann damit zur Aufnahme der frei werdenden Reaktionsenergie eingesetzt werden.

Weiterhin wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, bei dem ein Teil der C₁₋₄-Alkanole, des Ammoniaks oder von Gemischen davon in flüssiger Form so in den Reaktor eingeführt wird, dass eine Verdampfung auf dem Katalysator-Festbett stattfindet. Bei dieser Ausführungsform wird ein Teil des Reaktorzulauf-Gemisches oder ein Teil der zulaufenden Mengen einzelner Komponenten in flüssiger Form zugegeben. Die Flüssigkeiten verdampfen im Reaktor bzw. auf dem Festbettkatalysator. Vorzugsweise werden 5 bis 70 %, besonders bevorzugt 10 bis 50 % der insgesamt in den Reaktor einzuführenden Ausgangsstoffe in flüssiger Form zugeführt. Geeignete Vorrichtungen zum Zuführen der flüssigen Ausgangsstoffe sind bekannt. Durch die Wärmeaufnahme an der Stelle der Zufuhr kann das Katalysator-Festbett entsprechend abgekühlt werden.

Die Aufgabe wird weiterhin erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass dem Katalysator-Festbett zusätzlich ein Wärmeträgermedium zugeführt wird, das gegenüber den C₁₋₄-Alkanolen und Ammoniak und den Reaktionsprodukten inert ist und/oder die Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht wesentlich beeinflusst. Dabei werden eine oder mehrere andere Komponenten dem Reaktorzulauf-Gemisch in einer Menge zugegeben, die geeignet ist, einen Teil der bei der Reaktion entstehenden Wärme aufzunehmen. Die zugegebene Komponente ist chemisch inert gegenüber den anderen Komponenten in der Synthese von Alkylaminen und/oder beeinflusst die Selektivität der Reaktion nicht. Sie beeinflusst vorzugsweise die Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht wesentlich oder gar nicht. Beispielsweise wird als

Wärmeträgermedium Wasser oder eine wässrige Lösung eingesetzt, die einen Wasseranteil von mindestens 50%, bevorzugt mindestens 80%, enthält.

Die Menge des zugegebenen Wärmeträgermediums richtet sich nach den praktischen Erfordernissen der Wärmeabführung im Reaktor. Aus dem Produktstrom kann das Wärmeträgermedium durch geeignete Verfahren wie Destillation in einfacher Weise abgetrennt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden C₁₋₄-Alkanole, vorzugsweise C₁₋₂-Alkanole, insbesondere Methanol eingesetzt. Die Alkanole werden mit Ammoniak umgesetzt. Das N/C-Verhältnis, d.h. das Verhältnis der Anzahl von N-Atomen zu C-Atomen bei Verwendung von Methanol beträgt dabei vorzugsweise 0,8 bis 3,5, besonders bevorzugt 1,0 bis 2,5, insbesondere 1,2 bis 2,0. Hierdurch lässt sich erfindungsgemäß verhindern, dass größere Ammoniak-Rückführströme entstehen. Zudem kann die Bildung von Nebenprodukten verhindert werden, die den Katalysator desaktivieren können.

Erfindungsgemäß werden formselektive Katalysatoren, insbesondere Zeolithe, eingesetzt. Es können auch Silico-Alumino-Phosphate (SAPO) eingesetzt werden. Beispiele geeigneter formselektiver Katalysatoren sind Mordenit, ZK-5, Zeolith-Rho, Erionit, Chabazit, Ferrierit, Clinoptilolit, SAPO-34, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-35, NU-85, Offretit, Zeolith-Y und weitere Katalysatoren, wie sie in Catalysis Today 37 (1997), Seiten 71 bis 102, speziell Tabelle 4 auf Seite 76 beschrieben sind. Auch die anderen in dieser Literaturstelle genannten formselektiven Katalysatoren können eingesetzt werden. Für modifizierte Zeolith-Katalysatoren (Mordenite) kann auf US 4,485,261, US 4,578,516, US 4,582,936 und EP-A-0 342 999 verwiesen werden. Es handelt sich um modifizierte Zeolithe, die sich von den natürlichen oder synthetischen Mordeniten ableiten und chemisch modifiziert sind, um den Kationengehalt, insbesondere den Gehalt an Alkali- und Erdalkalitionen, einzustellen und nachfolgend dampfbehandelt sind. Für weitere geeignete Mordenit-Katalysatoren kann auf EP-A-1 077 084 verwiesen werden. In dieser Schrift, wie auch in US 4,398,041, EP-A-0 593 086 und EP-A-0 763 519 sind geeignete Umsetzungsbedingungen angegeben. Beim Einsatz formselektiver Zeolith-Katalysatoren wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 500 °C, besonders bevorzugt von 250 bis 400 °C gearbeitet. Der Reaktionsdruck beträgt vorzugsweise 5 bis 50 bar, besonders bevorzugt 10 bis 40 bar, insbesondere 15 bis 30 bar.

Die Katalysatorbelastung (GHSV) beträgt vorzugsweise 250 bis 5000 NI/I_{Kat}h.

Der Katalysator wird erfindungsgemäß in Form eines Festbetts aus einer Katalysatorschüttung eingesetzt. Dabei können die Katalysatorteilchen jede beliebige Geometrie aufweisen. Es handelt sich beispielsweise um Extrudate, Tabletten, Prills oder um Granulat. Der Katalysator kann vollständig aus Aktivkomponente bestehen oder 1 bis 60 Gew.-% Bindemittel enthalten. Übliche Bindemittel sind Oxide der Elemente Aluminium, Silicium, Titan und Zirkon sowie Tonen wie Montmorillonit und Kaolin.

- Vorstehend sind unterschiedliche erfindungsgemäße Ausführungsformen beschrieben worden. Diese Ausführungsformen können auch miteinander kombiniert werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäße Katalysatorauslegung und die Zudosierung von Ausgangsstoffen oder Kühlmedien an unterschiedlichen Stellen des Reaktors miteinander kombiniert werden. Auch die Kombination der Zuführung von Ausgangsstoffen und Kühlmedien kann miteinander kombiniert werden.
- Die in den Reaktor eingeführten C_{1-4} -Alkanole, Ammoniak oder Gemische davon können radial zur Längsachse des Reaktors geführt werden, z. B. zentripetal. Eine derartige Ausführungsform ist beispielsweise in EP-A-0 534 195 beschrieben.

- Bevorzugt wird eine Reaktionsfahrweise, bei der die Differenz zwischen Austrittstemperatur und Eintrittstemperatur unterhalb von 60 °C, bevorzugt unterhalb von 35 °C liegt, das N/C-Verhältnis im Bereich von 0,8 bis 3,5, bevorzugt von 1,0 bis 2,5, insbesondere 1,2 bis 2,0 beträgt und formselektive Zeolith-Katalysatoren eingesetzt werden.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist insbesondere die Herstellung von Methylaminen aus Methanol und Ammoniak mit einer hohen Selektivität für Dimethylamin möglich.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem gekühlten Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass der formselektive Festbettkatalysator im Reaktor in einem einzigen zusammenhängenden Festbett vorliegt und innerhalb des Festbettes Rohre verlaufen, durch die Kühlmittel geleitet werden, um die Temperatur des Festbettes zu regeln.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlung durch Siedewasserkühlung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Kühlmittel 40 bis 220 bar beträgt und der Druck im Katalysator-Festbett 10 bis 50 bar beträgt.
4. Reaktor zur Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase zur Herstellung von Alkylaminen, enthaltend einen formselektiven Festbettkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Festbettkatalysator im Reaktor in einem einzigen zusammenhängenden Festbett vorliegt und innerhalb des Festbettes Rohre verlaufen, durch die ein Kühlmittel geleitet werden kann.
5. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der in den Reaktor eingeführten C₁₋₄-Alkanole, des Ammoniaks oder von Gemischen davon dem Katalysator-Festbett an mindestens einer Stelle zugeführt wird, an der ein bereits umgesetztes Reaktionsgemisch aus C₁₋₄-Alkanolen und Ammoniak vorliegt, das eine höhere Temperatur als die zugeführten C₁₋₄-Alkanole, Ammoniak oder Gemische davon aufweist.
6. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C₁₋₄-Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der C₁₋₄-Alkanole, des Ammoniaks oder von Gemischen davon in flüssiger Form so in den

Reaktor eingeführt wird, dass eine Verdampfung auf dem Katalysator-Festbett stattfindet.

- 5 7. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C_{1-4} -Alkanolen mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass dem Katalysator-Festbett zusätzlich ein Wärmeträgermedium zugeführt wird, das gegenüber den C_{1-4} -Alkanolen und Ammoniak und den Reaktionsprodukten inert ist und/oder die Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht wesentlich beeinflusst.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmeträgermedium Wasser ist oder enthält.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem Reaktor gemäß Anspruch 4 durchgeführt wird.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Reaktor eingeführten C_{1-4} -Alkanole, Ammoniaks oder Gemische davon radial zur Längsachse des Reaktors geführt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/13170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/16 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 534 195 A (BASF) 31 March 1993 (1993-03-31) cited in the application column 5, line 43 -column 8, line 9; claims 1-11,20; figures 1,2	1,4,7
A	---	5,6,9
X	EP 0 230 908 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 5 August 1987 (1987-08-05) page 8, line 22 - line 28; claims	7
A	EP 0 763 519 A (NITTO KAGAKU) 19 March 1997 (1997-03-19) cited in the application claims; figures; examples	1,4-7,9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2004

Date of mailing of the international search report

06. 05. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC 03/13170

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 398 041 A (ROBERT N. COCHRAN ET AL.) 9 August 1983 (1983-08-09) cited in the application claims; figure; examples -----	1,4-7,9
A	EP 0 593 086 A (MITSUI TOATSU) 20 April 1994 (1994-04-20) cited in the application claims; examples -----	1,4-7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/13170

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains more than one invention or group of inventions, namely:

1. Claims 1-4, 9, 10

A method and a reactor for producing alkylamines by reacting C1-C4 alkanols with ammonia in a fixed bed and in the presence of a form-selective fixed bed catalyst, characterized in that the fixed bed is a single, continuous fixed bed containing tubes through which coolant passes in order to control the fixed bed temperature.

2. Claim 5

A method of producing alkylamines by reacting C1-C4 alkanols with ammonia in a fixed bed and in the presence of a form-selective fixed bed catalyst, characterized in that some of the feed-stock is fed to the fixed bed at a point where already-converted reaction mixture that is hotter than the feed-stock supplied is present.

3. Claim 6

A method of producing alkylamines by reacting C1-C4 alkanols with ammonia in a fixed bed and in the presence of a form-selective fixed bed catalyst, characterized in that some of the feed-stock is introduced into the reactor in fluid form such that evaporation occurs on the catalyst fixed bed.

4. Claim 7

A method of producing alkylamines by reacting C1-C4 alkanols with ammonia in a fixed bed and in the presence of a form-selective fixed bed catalyst, characterized in that a heat-carrier medium which is inert with respect to the reaction products and feed-stock and does not substantially influence the activity and selectivity of the catalyst is additionally fed to the catalyst fixed bed.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/13170

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 534195	A	31-03-1993	DE 4131446 A1	09-06-1993
			DE 59203370 D1	28-09-1995
			EP 0534195 A1	31-03-1993
			ES 2075552 T3	01-10-1995
			JP 5261272 A	12-10-1993
EP 230908	A	05-08-1987	US 4720588 A	19-01-1988
			DE 3787101 D1	30-09-1993
			DE 3787101 T2	09-12-1993
			EP 0230908 A2	05-08-1987
			JP 1809892 C	10-12-1993
			JP 5019538 B	17-03-1993
			JP 62201931 A	05-09-1987
EP 763519	A	19-03-1997	JP 9136862 A	27-05-1997
			JP 9165359 A	24-06-1997
			CN 1152568 A ,B	25-06-1997
			DE 69613921 D1	23-08-2001
			DE 69613921 T2	15-11-2001
			EP 0763519 A2	19-03-1997
			SG 77121 A1	19-12-2000
			TW 420657 B	01-02-2001
			US 5688854 A	18-11-1997
			CA 2185283 A1	05-03-1998
US 4398041	A	09-08-1983	NONE	
EP 593086	A	20-04-1994	CA 2108489 A1	17-04-1994
			CN 1095370 A ,B	23-11-1994
			DE 69317349 D1	16-04-1998
			DE 69317349 T2	02-07-1998
			EP 0593086 A1	20-04-1994
			JP 7002740 A	06-01-1995
			KR 9700141 B1	04-01-1997
			US 5382696 A	17-01-1995
			JP 3465925 B2	10-11-2003
			JP 6179640 A	28-06-1994
			JP 3449629 B2	22-09-2003
			JP 6228059 A	16-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PO 03/13170

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C209/16 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 534 195 A (BASF) 31. März 1993 (1993-03-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 43 - Spalte 8, Zeile 9; Ansprüche 1-11,20; Abbildungen 1,2	1,4,7
A	---	5,6,9
X	EP 0 230 908 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 5. August 1987 (1987-08-05) Seite 8, Zeile 22 - Zeile 28; Ansprüche	7
A	---	
	EP 0 763 519 A (NITTO KAGAKU) 19. März 1997 (1997-03-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Abbildungen; Beispiele	1,4-7,9

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

26. April 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 398 041 A (ROBERT N. COCHRAN ET AL.) 9. August 1983 (1983-08-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Abbildung; Beispiele ---	1,4-7,9
A	EP 0 593 086 A (MITSUI TOATSU) 20. April 1994 (1994-04-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1,4-7,9

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4,9,10

Ein Verfahren und ein Reaktor zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C1-C4-Alkanolen mit Ammoniak in einem Festbett in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass das Festbett als einziges zusammenhängendes Festbett vorliegt und innerhalb dieses Festbettes Rohre verlaufen durch die Kühlmittel geleitet werden um die Temperatur des Festbettes zu regeln.

2. Anspruch : 5

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C1-C4-Alkanolen mit Ammoniak in einem Festbett in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Edukte dem Festbett an einer Stelle zugeführt wird an der bereits umgesetztes Reaktionsgemisch, welches eine höhere Temperatur als die zugeführten Edukte aufweist, vorliegt.

3. Anspruch : 6

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C1-C4-Alkanolen mit Ammoniak in einem Festbett in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Edukte in flüssiger Form so in den Reaktor eingeführt wird, dass eine Verdampfung auf dem Katalysator-Festbett stattfindet.

4. Anspruch : 7

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaminen durch Umsetzung von C1-C4-Alkanolen mit Ammoniak in einem Festbett in Gegenwart eines formselektiven Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass dem Katalysator-Festbett zusätzlich ein Wärmeträgermedium, das gegenüber den Reaktionsprodukten und Edukten inert ist und die Aktivität und Selektivität des Katalysators nicht wesentlich beeinflusst.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Application No

PO P 03/13170

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 534195	A	31-03-1993	DE 4131446 A1 DE 59203370 D1 EP 0534195 A1 ES 2075552 T3 JP 5261272 A	09-06-1993 28-09-1995 31-03-1993 01-10-1995 12-10-1993
EP 230908	A	05-08-1987	US 4720588 A DE 3787101 D1 DE 3787101 T2 EP 0230908 A2 JP 1809892 C JP 5019538 B JP 62201931 A	19-01-1988 30-09-1993 09-12-1993 05-08-1987 10-12-1993 17-03-1993 05-09-1987
EP 763519	A	19-03-1997	JP 9136862 A JP 9165359 A CN 1152568 A , B DE 69613921 D1 DE 69613921 T2 EP 0763519 A2 SG 77121 A1 TW 420657 B US 5688854 A CA 2185283 A1	27-05-1997 24-06-1997 25-06-1997 23-08-2001 15-11-2001 19-03-1997 19-12-2000 01-02-2001 18-11-1997 05-03-1998
US 4398041	A	09-08-1983	NONE	
EP 593086	A	20-04-1994	CA 2108489 A1 CN 1095370 A , B DE 69317349 D1 DE 69317349 T2 EP 0593086 A1 JP 7002740 A KR 9700141 B1 US 5382696 A JP 3465925 B2 JP 6179640 A JP 3449629 B2 JP 6228059 A	17-04-1994 23-11-1994 16-04-1998 02-07-1998 20-04-1994 06-01-1995 04-01-1997 17-01-1995 10-11-2003 28-06-1994 22-09-2003 16-08-1994